

10/538873

PCT/JP03/16099

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.12.03

Jp03/16099

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

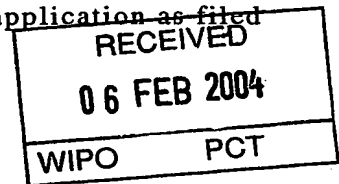
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月17日

出願番号
Application Number: 特願2002-365094

[ST. 10/C]: [JP2002-365094]

出願人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

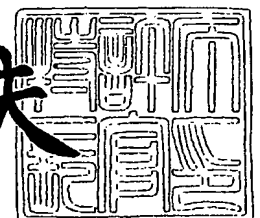


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3112457

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020481

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府岸和田市加守町 4-31-21, 509

 【氏名】 山本 二三男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府和泉市いぶき野 5-3-5, 601

 【氏名】 西村 勝英

【特許出願人】

 【識別番号】 000002886

 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008257

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0214178

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋発泡型組成物、ポリウレタン樹脂発泡体、砥石及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ポリイソシアネート、(2) 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10重量%含有する混合物、(3) ポリヒドロキシ化合物及び(4) 水を用いてなる架橋発泡型組成物。

【請求項2】 混合物(2)とポリヒドロキシ化合物(3)との重量割合が30/70～60/40である請求項1記載の架橋発泡型組成物。

【請求項3】 請求項1又は2の架橋発泡型組成物に更に整泡剤及び触媒を添加してなる架橋発泡型組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかの架橋発泡型組成物を反応してなるウレタン樹脂発泡体。

【請求項5】 請求項4のウレタン樹脂発泡体に砥粒を含有してなる砥石。

【請求項6】 (2) 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10%含有する混合物、(3) ポリヒドロキシ化合物及び(4) 水に砥粒を混合し、それと(1) ポリイソシアネートとを反応することからなる砥石の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリイソシアネートと、特定のアミン化合物、ポリヒドロキシ化合物、水とからなる架橋発泡型組成物、それから得られるウレタン樹脂発泡体、砥粒を含有してなる砥石及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ウレタン樹脂原料のアミン化合物としての4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジ

クロロジフェニルメタンは、通称モカとして知られている。かかるモカを用いて得られるウレタン発泡体は、代表的には架橋型ウレタン砥石として使用されている（例えば特許文献1参照）。

かかる架橋型ウレタン砥石は、ウレタンプレポリマーと4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン（モカ）及び、水（発泡剤）の三成分系注型機で金型に注型発泡させてブロック状成形品を得た後、成形品をスライスして製造されている。又、必要に応じて、上記三成分に酸化セリウム、酸化ジルコニウム等の砥粒を加えて成形する事もある。

しかし、使用されるモカの融点が約100℃であり、また水の沸点が100℃であるため、ウレタンプレポリマーとのモカとの反応（架橋反応）及び水との反応（発泡反応）を同時に生起する必要がある。実際には、簡便な二液混合注型装置に於いてモカを反応させるために反応系を100℃以上に加熱すると、水が気散してしまい望ましい発泡体を生成することができず、気密性のある金型で加熱加圧の条件下に発泡体を製造してみても厳密な条件の設定を必要とし、しかもたとえできたとしても生産性が低いという問題がある。

【0003】

【特許文献1】特開2002-194104号公報（請求項1及び段落0018）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した如き従来技術の種々の欠点の存在に鑑みて、ウレタン発泡体を簡便に製造可能とする架橋発泡型組成物、かかる発泡体からなる砥石及びその製造法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（1）ポリイソシアネート、（2）4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10%含有する混合物、（3）ポリヒドロキシ化合物及び（4）水を用いてなる架橋発泡型組成物、それから得られる発泡体及び砥

石、また砥石の製造法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で使用されるポリイソシアネート（1）としては、公知のものがいずれも使用できるが、その中で特に代表的なものを例示すると、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ないしは1, 4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン（別名イソホロンジイソシアネート；以下IPDIという）、ビス-（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（以下水添MDIという）、2-ないしは4-イソシアナトシクロヘキシル-2'-イソシアナトシクロヘキシルメタン、1, 3-ないしは1, 4-ビス-（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン、ビス-（4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル）メタン、1, 3-ないしは1, 4- α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 4-ないしは2, 6-ジイソシアナトトルエン、2, 2'-, 2, 4'-ないしは4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（以下MDIという）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-ないしはm-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートまたはジフェニル-4, 4'-ジイソシアネートなどである。また、これらのポリイソシアネートとポリオールとをNCO基2当量に対してOH基1当量反応してなるイソシアネート基含有プレポリマーが好ましく、融点が60℃以下、特に常温で液状であるものが好適である。

【0007】

上記ポリオールとして、特に代表的なものを例示すると、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2

ーブチルー2ーエチル1, 3ープロパンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2ーメチルー1, 3ープロパンアジペート、3ーメチルー1, 5ペンタンアジペート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブRッピレングリコール、2ーメチル1, 3ープロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4ーシクロヘキサジオール、1, 4ーシクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、等のエーテル基含有又は、側鎖にメチル基を含有するポリオールであり、好ましくはグリコールである。また、3官能以上の成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールも使用することができる。

これらのうちでも、とりわけ機械的強度などの点からは、芳香族ジイソシアネート、特にTDIが望ましい。

【0008】

本発明での4, 4'ージアミノー3, 3'ージクロロジフェニルメタン（以下、MBOCAという）の二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10重量%含有する混合物（2）（以下、単に粗製MBOCAという）は、MBOCAを製造する際に二核体を主成分とし、三核体及び四核体以上を含有した生成物である。

【0009】

粗製MBOCAと混合するポリヒドロキシル化合物（3）としては、粗製MBOCAと相溶するものであり、常温で液状のものが好ましいが、常温で固形でも融点60℃以下で加熱して粗製MBOCAと相溶するものであれば使用することができる。かかるポリヒドロキシル化合物を例示すれば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2ーメチルー1, 3ープロパンアジペート、3ーメチルー1, 5ペンタンアジペート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブRッピレングリコール、2ーメチル1, 3プロパンジオール、3ーメチル1, 5ーペンタンジオール等のエーテル基含有又は、側鎖にメチル基を含有するポリオールであり、好まし

くはグリコールである。

粗製MBOCAと混合するポリヒドロキシ化合物は適宜選択されるが、砥粒を配合する場合にはその配合量に合わせて決定する。これは、砥粒を配合する事により粘度が高くなり、通常の二液混合注型機で成形が出来なくなる可能性がある為である。

【0010】

本発明の架橋発泡型組成物では、ポリイソシアネート（1）と粗製MBOCA（2）、ポリヒドロキシ化合物（3）及び水（4）との量比をNCO基1当量に対してOH基及びNH₂基を好ましくは0.6～1当量、より好ましくは0.7～0.95当量となるように配合される。但し、水は1モルをOH基換算で2当量とする。

また、粗製MBOCA（2）とポリヒドロキシ化合物（3）との重量比は好ましくは（2）／（3）が30／70～60／40であり、また水の使用量はポリイソシアネート（1）に対して好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.05～2重量%である。

【0011】

また、本発明の架橋発泡型組成物には、ウレタン化触媒、整泡剤、充填剤、顔料、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤等を添加することができる

【0012】

ウレタン化触媒として代表的なものを例示すると、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、またはN-メチルモルホリン等の種々の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、またはオクチル酸錫等の種々の金属塩、ジブチルチンジラウレート等の種々の有機金属化合物などが挙げられる。

【0013】

また、充填剤としては、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、アルミナ、有機バルーン、硝子バルーン等の砥粒が好ましく、それを配合して得られる発泡体がウレタン砥石として有用である。

使用する砥粒の粒径は特に指定しないが、研磨目的により粒径0.1 μ m～2

00 μm が望ましい。砥粒の粒径が200 μm より大きくなると、二液混合注型機のタンク内で沈降し易くなり又、ヘッドノズルの詰まりの原因になる場合がある。砥粒の粒径が大きくなるほど砥粒が沈降し易くなる為、二液混合注型機のタンクの羽根の構造及び回転数を考慮する必要がある。

かかる砥粒の配合量は、粗製MBOCA (2) とポリヒドロキシ化合物 (3) との合計100重量部に対して砥粒10～200重量部の範囲が良好である。グリコールなどからなるポリヒドロキシ化合物 (3) の平均分子量を大きくすれば、相対的に砥粒の含有量を増やすことができるが、それらの使用量は適宜選択することになる。

【0014】

本発明での架橋発泡型組成物については、粗製MBOCA (2) がポリヒドロキシ化合物 (3) と相溶するため、約60℃に加熱することによりポリイソシアネートと他の成分との反応が円滑に進み、発泡と同時に硬化が生起して発泡体を得ることができる。

また、架橋発泡型組成物を用いて砥石を製造する場合、砥粒の配合は、高速攪拌可能な攪拌機に粗製MBOCA (2) 及びポリヒドロキシ化合物 (3) からなる活性水素成分を入れ、攪拌しながら砥粒を分割投入すると均一に分散し易い。又、高速攪拌により、砥粒表面が濡れ易く空気による砥粒の溜まりが無くなる。更に真空脱泡する事により、砥粒からの空気を出すと共に、砥粒の濡れも良くなる。砥粒の濡れを良くする事は、ウレタンと砥粒の結合が強くなり、研磨時における砥粒の脱落が少なくなる。尚、砥石については、上記砥粒を配合した方が好ましいが、用途によっては砥粒を配合しないものも使用に供することができる。

【0015】

本発明によれば、ポリオール成分が液状であることにより、水、整泡剤、触媒の添加を可能にし、更にポリオールを適宜選択することにより砥粒の添加量を広範囲に設定できる。又、本発明の組成物を二液混合注型装置での成形を可能にし、粗製MBOCAを反応時に適切な温度で液状で扱える為、粗製MBOCAを飛散することなく使用可能にしている。

本発明の架橋発泡型組成物は、架橋された発泡体を生成するため、特に研磨に

適しており、砥石として有用であるが、その他の用途にも使用することができる。

【0016】

【実施例】

次に本発明の実施例につき説明するがこれらに限定されるものではない。文中「部」及び「%」は重量基準であるものとする。

【0017】

配合例 1（粗製 MBOCA とポリオール の調整）

PTMG1000（三菱化学（株）社製品）に粗製 MBOCA（4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体 65%、三核体 28% 及び四核体以上を 7%）を 30、40、50、60% の割合で溶解混合する。

【0018】

配合例 2（粗製 MBOCA とポリオール の調整）

ジエチレングリコール（三菱化学（株）社製品）に配合例 1 の粗製 MBOCA を 30、40、50、60% の割合で溶解混合する。

【0019】

比較配合例 1

PTMG1000（三菱化学（株）社製品）にパンデックス E（4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体／大日本インキ化学工業（株）製品）を 30、40、50、60% の割合で溶解混合する。

【0020】

比較配合例 2

ジエチレングリコール（三菱化学（株）社製品）にパンデックス E を 30、40、50、60% の割合で溶解混合する。

【0021】

配合例 1, 2 及び比較配合例 1, 2 の各混合物を室温で 3ヶ月、6ヶ月間放置し、外観を観察して MBOCA の溶解性を調べた。

【0022】

【表 1】

(表1) 3ヶ月間のMBOCAの溶解性

MBOCAの含有 量	30%	40%	50%	60%
配合例1	○	○	○	○
配合例2	○	○	○	○
比較配合例1	○	×	×	×
比較配合例2	○	×	×	×

(注) ○：溶解 △：モヤ状 ×：MBOCAの析出

【0023】

【表2】

(表2) 6ヶ月間のMBOCAの溶解性

MBOCAの含有 量	30%	40%	50%	60%
配合例 1	○	○	○	○～△
配合例 2	○	○	○	○～△
比較配合例 1	○～△	×	×	×
比較配合例 2	○～△	×	×	×

(注) ○: 溶解 △: モヤ状 ×: MBOCAの析出

【0024】

表1及び2から分かるように、粗製MBOCAはポリオールに対して長期間の相溶性が高く、パンデックスEとブレンドした場合には相溶性が劣ることになる。

【0025】

合成例1 (ウレタンプレポリマー①の合成)

コロネート T-100 (日本ポリウレタン (株) 社製品) 500部をフラスコに入れ、PTMG1000 (三菱化学 (株) 社製品) 556.0部及び、DEG (三菱化学 (株) 社製品) 93.4部を分割で投入混合し、窒素気流下60℃で約5時間反応を行い、NCO当量400のウレタンプレポリマーを得た。

【0026】

合成例2 (ウレタンプレポリマー②の合成)

コロネート T-100 (日本ポリウレタン (株) 社製品) 500部をフラスコに入れ、PTMG1000 (三菱化学 (株) 社製品) 1006.0部及び、D

EG (三菱化学 (株) 社製品) 45.7部を分割で投入混合し、窒素気流下60℃で約5時間反応を行い、NCO当量540のウレタンプレポリマーを得た。

【0027】

合成例3 (アミン/ポリオールブレンド)

PTMG1000 (三菱化学 (株) 社製品) 500部及び、DEG (三菱化学 (株) 社製品) 34.1部をフラスコに入れ、100℃でホールドする。粗製MBOCA534.1部を120℃で溶解した後、先のフラスコに投入混合し、100~105℃で5~10mmHgの減圧下で1時間脱水する。冷却後取り出し、NH₂・OH当量189のアミン/ポリオールの混合物を得た。

【0028】

実施例1

合成例3のアミン/ポリオールの混合物100部にイオン交換水0.5部、トーレシリコン SH-193 (東レ・シリコン (株) 社製品) 0.3部、トヨキャット ET (東ソー (株) 社製品) 0.3部を配合し良く攪拌混合した後、60℃に温調した。1リットルのポリエチレン製ジョッキに、80℃に温調したウレタンプレポリマー①260部を入れ、次に上記で調整したアミン/ポリオールのコンパウンド101.1部を投入し、約20秒間攪拌混合した後、110℃に予備加熱した金型 (120×280×15mm) に約260g入れた。直ちに金型の蓋をした後、110℃の乾燥機に入れ、1時間後成形品を取り出す。取り出した成形品を110℃で16時間二次キュアを行い、スライサーで約2mm厚に切り出しシートを得た。

【0029】

実施例2

合成例3のアミン/ポリオールの混合物100部にイオン交換水0.7部、トーレシリコン SH-193 (東レ・シリコン (株) 社製品) 0.3部、トヨキャット ET (東ソー (株) 社製品) 0.3部、酸化セリウムHF-210 (新日本金属化学 (株) 社製品) 79.3部を配合し、良く攪拌混合した後、60℃に温調した。

1リットルのポリエチレン製ジョッキに、80℃に温調したウレタンプレポリ

マー①270部を入れ、次に上記で調整したアミン／ポリオールのコンプound 180.6部を投入し、約20秒間攪拌混合した後、110℃に予備加熱した金型(120×280×15mm)に約200g入れた。直ちに金型の蓋をした後、110℃の乾燥機に入れ、1時間後成形品を取り出す。取り出した成形品を110℃で16時間二次キュアを行い、スライサーで約2mm厚に切り出しシートを得た。

【0030】

比較例1

80℃に温調したウレタンプレポリマー②300部を1リットルのポリエチレン製ジョッキに入れイオン交換水0.6部、トーレシリコン SH-193(東レ・シリコン(株)社製品)0.6部、トヨキャット ET(東ソー(株)社製品)0.6部を配合し攪拌混合した後、直ちに120℃に温調したパンデックス E(大日本インキ(株)製品)58.7部を投入し、約20秒間攪拌混合した後、110℃に予備加熱した金型(120×280×15mm)に約260g入れた。直ちに金型の蓋をした後、110℃の乾燥機に入れ、1時間後成形品を取り出す。取り出した成形品を110℃で16時間二次キュアを行い、スライサーで約2mm厚に切り出しシートを得た。

【0031】

比較例2

80℃に温調したウレタンプレポリマー②200部を1リットルのポリエチレン製ジョッキに入れ、酸化セリウムHF-210(新日本金属化学(株)社製品)58.9部を入れた後、酸化セリウムが分散するまで攪拌混合した。次にイオン交換水0.8部、トーレシリコン SH-193(東レ・シリコン(株)社製品)0.4部、トヨキャット ET(東ソー(株)社製品)0.4部を配合し、約20秒間攪拌混合した後、110℃に予備加熱した金型(120×280×15mm)に約200g入れた。直ちに金型の蓋をした後、110℃の乾燥機に入れ、1時間後成形品を取り出す。取り出した成形品を110℃で16時間二次キュアを行い、スライサーで約2mm厚に切り出しシートを得た。

【0032】

実施例 1, 2、比較例 1, 2 で得られた各 2 mm 厚シートを下記に示す方法で、硬度（ショアー A）、引張り強度、引張り応力、破断伸度、引裂強度を測定した。そして、この結果を表 3 に示す。

「硬度（ショアー A）」：試料を温度 23℃、湿度 50% の部屋に 24 時間以上置き、JIS K7312 に準じて 1.5 mm 厚シートを 6 枚重ねて測定した。

「引張り強度、引張り応力、破断伸度」：試料を温度 23℃、湿度 50% の部屋に 24 時間以上置き、島津オートグラフ AG-100 KING を使用して、JIS K7312 に準じて引張り速度を 50 mm/min で測定した。

【0033】

【表 3】

(表 3)

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
プレホリマー①	260	270	—	—
プレホリマー②	—	—	300	200
アシホリオール系	100	100	—	—
バンデックス E	—	—	58.7	33.8
イオン交換水	0.5	0.7	0.6	0.8
トレスリコン SH-193	0.3	0.3	0.6	0.4
トキヤット ET	0.3	0.3	0.6	0.4
HF-210	—	79.3	—	58.9
比重(g/cm ³)	0.52	0.41	0.52	0.39
硬度(ショア-A)	92	81	90	79
抗張力(MPa)	7.5	3.7	6.0	2.9
25%モジュラス(MPa)	5.9	2.6	5.1	2.5
50%モジュラス(MPa)	7.0	3.1	—	—
破断伸度(%)	58	75	41	40
引裂強度(KN/m)	32.6	22.4	33.0	16.6

【0034】

【発明の効果】

本発明は、粗製MBOCAとポリヒドロキシ化合物とが相溶して低い融点を有しているため、簡便な二液混合注型装置で成形を可能にし、成形時にMBOCAを飛散することがない架橋型発泡組成物をもたらし、又砥粒を添加することにより有用な砥石を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ウレタン発泡体を簡便に製造可能とする架橋発泡型組成物、かかる発泡体からなる砥石及びその製造法を提供する。

【解決手段】 (1) ポリイソシアネート、(2) 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10重量%含有する混合物、(3) ポリヒドロキシ化合物及び(4) 水を用いてなる架橋発泡型組成物、及び(2) 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンの二核体を50～70重量%、三核体を20～40重量%及び四核体以上を5～10%含有する混合物、(3) ポリヒドロキシ化合物及び(4) 水に砥粒を混合し、それと(1) ポリイソシアネートとを反応することからなる砥石の製造法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-365094
受付番号	50201908926
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年12月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月17日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 5 0 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社